

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

(11) Nº de publication :
 (à n'utiliser que pour les
 commandes de reproduction)

2 776 285

(21) Nº d'enregistrement national :

98 03634

(51) Int Cl⁶ : **C 04 B 24/32 // C 04 B 103:30**

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 19.03.98.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : *CHRYSO Société par actions simplifiée — FR.*

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 24.09.99 Bulletin 99/38.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(72) Inventeur(s) : GUICQUERO JEAN PIERRE, MAITRASSE PHILIPPE, MOSQUET MARTIN ANTOINE et SERS ALPHONSE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : IXAS CONSEIL.

(54) DISPERSANT HYDROSOLUBLE OU HYDRODISPERSSABLE POUR COMPOSITIONS DE CIMENT ET SUSPENSIONS AQUEUSES DE PARTICULES MINERALES, ET ADJUVANTS CONTENANT UN TEL DISPERSANT.

(57) L'invention concerne un dispersant hydrosoluble ou hydrodispersable pour composition de ciment et suspensions aqueuses de particules minérales, contenant des fonctions carboxyliques, éventuellement partiellement ou totalement salifiées et des chaînes polyéthers. Il est obtenu par estérification partielle catalysée par l'introduction d'une base, en faisant réagir:

- au moins un acide polycarboxylique obtenu en polymérisant au moins un acide carboxylique non saturé, contenant en moyenne au moins 6 fonctions carboxyliques par molécule;

- et au moins un polyéther contenant un groupe hydroxyle libre pouvant réagir avec une fonction carboxylique dudit acide polycarboxylique.

FR 2 776 285 - A1



L'invention a pour objet un dispersant hydrosoluble ou hydrodispersable pour compositions de ciment et suspensions aqueuses de particules minérales. L'invention a également pour objet des adjuvants contenant un tel
5 dispersant.

Des dispersants, hydrosolubles ou hydrodispersables, pour compositions de ciment, comme les coulis, les mortiers et les bétons, permettant de réduire la teneur en eau avec
10 une conservation élevée de l'ouvabilité (i.e. maintien de la fluidité ou faible perte par affaissement), sont bien connus et utilisés depuis de nombreuses années. Ces dispersants hydrosolubles sont parfois désignés sous les vocables de réducteurs d'eau ou de fluidifiants, ou de
15 plastifiants, ou encore de superplastifiants. Ces dispersants hydrosolubles permettent d'obtenir des compositions de ciment à la consistance souhaitée avec des teneurs réduites en eau et, par voie de conséquence, une amélioration des résistances mécaniques des compositions
20 de ciment durcies. Ces dernières années, des dispersants hydrosolubles à base de polycarboxylate, présentant les caractéristiques précitées, ont été développés.

On a maintenant trouvé un dispersant hydrosoluble ou hydrodispersable permettant, à des compositions de ciment à teneur en eau réduite, un maintien prolongé de la fluidité, associé à des valeurs élevées de résistances, en particulier des valeurs élevées de résistances en compression aux jeunes âges, (c'est-à-dire 24 heures après
25 la préparation des compositions de ciment contenant ce dispersant).

Plus précisément, le dispersant hydrosoluble ou hydrodispersable selon l'invention, convient aux compositions de ciment et aux suspensions aqueuses de particules minérales, contient des fonctions carboxyliques acides, éventuellement partiellement ou totalement salifiées et des chaînes polyéthers. Ce dispersant est caractérisé en ce qu'il est obtenu par estérification
35

partielle catalysée par l'introduction d'une base, en faisant réagir :

- 5 - au moins un acide polycarboxylique obtenu en polymérisant au moins un acide carboxylique non saturé, contenant en moyenne au moins six fonctions carboxyliques par molécule ;
- 10 - et au moins un polyéther contenant un groupe hydroxyle libre pouvant réagir avec une fonction carboxylique dudit acide polycarboxylique, de préférence un groupe hydroxyle terminal.

Une différence entre le dispersant de la présente invention et les dispersants connus à base de polycarboxylate réside dans le fait qu'il est obtenu par estérification partielle catalysée par l'ajout d'une base. Or, une telle estérification ne conduit pas à la rupture des molécules de polyéther, si bien que le poids 20 moléculaire moyen en poids du polyéther avant estérification est égal à celui des chaînes polyéther du dispersant selon l'invention. En outre, il a été trouvé que les dispersants selon l'invention présentent les propriétés précitées, en particulier permettent de 25 préparer des compositions de ciment particulièrement homogènes (peu ou pas de ségrégation et peu ou pas de ressuage) mais suffisamment coulantes pour être faciles à mettre en place et qui conduisent à des résistances en compression aux jeunes âges élevées.

30 De préférence, la base utilisée pour l'estérification partielle est un hydroxyde de métal alcalin, de préférence l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de lithium. Comme base, on peut également utiliser une amine tertiaire.

35 Avantageusement, la réaction d'estérification partielle est conduite afin d'estérifier 10 à 90% des fonctions carboxyliques disponibles de l'acide polycarboxylique. Des performances très satisfaisantes (en terme de réduction de

- la teneur en eau, maintien dans le temps de la fluidité et résistances mécaniques aux jeunes âges) ont été obtenues avec un dispersant conforme à l'invention dont 30 à 70% des fonctions carboxyliques ont été estérifiés par un polyéther ou un mélange de polyéthers. Les meilleurs maintiens dans le temps de la fluidité ont été obtenus lorsque 50 % au moins des fonctions carboxyliques sont estérifiés par un polyéther ou un mélange de polyéthers.
- 10 Le poids moléculaire moyen en poids, "Mw", du dispersant selon l'invention, mesuré par chromatographie liquide par perméation de gel, avec un étalonnage polyéthylène glycol, varie généralement entre environ 1000 et environ 1 000 000, de préférence entre environ 10 000 et environ
15 80 000.

De préférence, l'acide polycarboxylique utilisé pour préparer le dispersant hydrosoluble selon l'invention, est obtenu par polymérisation d'un mélange monomère contenant
20 comme composant essentiel l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique (ci-après appelé acide (méth)acrylique). Eventuellement, l'acide polycarboxylique est aussi à base d'au moins un comonomère à une ou plusieurs insaturations éthyléniques pouvant être copolymérisée avec l'acide
25 (méth)acrylique, tel que un ester de l'acide (méth)acrylique, par exemple l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, un (méth)acrylate d'alkylène glycol, un (méth)acrylate de polyéthylène glycol, etc. ;
30 un acide dicarboxylique non saturé par exemple l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, etc., ou un anhydride correspondant, ou un ester de ces acides dicarboxyliques non saturés ; les amides non saturés par exemple le méthacrylamide, etc. ;
35 les vinyles aromatiques, par exemple le styrène, etc. ; les sulfonates non saturés par exemple les sulfonates de vinyle et leurs sels, etc. ; les monomères à double insaturation éthylénique en faible proportion, de

préférence au plus 5 % en poids, par exemple le divinylbenzène, ou un mélange des comonomères précités.

Cet acide polycarboxylique est, de préférence encore, un homopolymère d'acide acrylique ou un copolymère d'acide acrylique et d'acide méthacrylique.

Le poids moléculaire moyen en poids de l'acide polycarboxylique est de préférence compris entre 500 et 10 60 000.

L'acide polycarboxylique à estérifier est, de préférence, une solution aqueuse miscible au(x) polyéther(s) ou un solide soluble dans le(s) polyéther(s).

15 Le polyéther contenant un groupe hydroxyle libre, utilisé pour préparer le dispersant selon l'invention, est avantageusement un alkyléther de polyalkylène glycol, de préférence un mélange d'alkyléthers de polyalkylène glycol de formule $XO-(YO)_n-H$ dans laquelle :

- X représente un groupe alkyle de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, encore mieux, X est un radical méthyle;
- 25 - Y représente un groupe alkylène de 2 à 4 atomes de carbone ou un mélange de ces groupes alkylènes ;
- n est un nombre entier variant de 3 à 500 ;
- l'alkyléther de polyalkylène glycol ou le mélange d'alkyléthers de polyalkylène glycol est tel que le rapport molaire moyen des unités oxyéthylènes sur les 30 unités oxyalkylènes (YO) varie d'environ 0,5 à 1, encore mieux de 0,7 à 1.

Ainsi, sous réserve de respecter les conditions précitées, un mélange d'alkyléthers de polyalkylène glycol peut renfermer un ou plusieurs alkyléthers de polyalkylène glycol de formule $XO-(YO)_n-H$ dans laquelle Y n'est pas l'éthylène.

De préférence, le polyéther est constitué :

- d'un ou de plusieurs alkyléthers de polyéthylène glycol, contenant éventuellement des unités oxypropylènes, se distinguant par leur poids moléculaire moyen en poids, ou
- 5 - d'un ou de plusieurs alkyléthers de polypropylène glycol, renfermant des unités oxyéthylènes, se distinguant par leur poids moléculaire moyen en poids, ou
- d'un mélange de ces alkyléthers.

10

Des résultats particulièrement satisfaisants ont été atteints avec les dispersants selon l'invention obtenus à partir d'au moins un acide polycarboxylique contenant en moyenne au moins 6 fonctions carboxyliques par molécule et 15 d'au moins un polyéther contenant un groupe hydroxyle libre choisi parmi :

- un méthyléther de polyéthylèneglycol (dans la formule précitée, X est un radical méthyle, Y est un groupe éthylène) contenant de l'ordre de 10 à 150 unités oxyéthylènes (n est compris entre environ 10 et 150) ;
- 20 - ou un mélange de méthyléthers de polyéthylèneglycol qui se différencient essentiellement par la longueur de leur chaîne de motifs oxyéthylènes, ce mélange contenant, en moyenne par molécule, de l'ordre de 5 à 25 50 unités oxyéthylènes.

En plus du (ou des) alkyléther(s) de polyalkylène glycol, 30 on peut prévoir dans le milieu réactionnel un ou plusieurs polyéthers porteurs d'au moins deux groupes hydroxyles libres, en quantité limitée.

Egalement, on peut prévoir, en quantité limitée, un polyalkylène glycol ou un mélange de polyalkylène glycols 35 comprenant une chaîne alkyle, aryle ou alkyle aryle, ramifiée ou non, de 8 à 22 atomes de carbone. La quantité de ces polyalkylène glycols est de préférence inférieure à 2 % en mole, rapporté aux nombres de fonctions carboxyliques de l'acide polycarboxylique.

Le dispersant selon l'invention peut être utilisé avec des compositions à base de ciment hydraulique comme les ciments Portland; les ciments alumineux; divers ciments 5 composés (CM2 ou CM3) constitués par mélange, avant ou après broyage, de clinker de Portland et de laitier, de pouzzolanes naturelles et/ou de cendres volantes; ou des matériaux hydrauliques autres que le ciment, tel que les sulfates de calcium hydrauliques, les liants contenant des 10 CSA (sulfo-aluminate de calcium), les verres hydrauliques, les liants magnésiens et phosphatiques.

Le dispersant selon l'invention donne d'excellentes performances même lorsqu'il est utilisé en faible 15 quantité, généralement de 0,05 % à 1,5 %, de préférence de 0,08 % à 1 % en poids en sec rapporté au poids de ciment.

Le dispersant selon l'invention peut être ajouté à des suspensions aqueuses de charges minérales sans prise 20 hydraulique, en tant que fluidifiant. Ainsi, le dispersant selon l'invention convient aux suspensions aqueuses de charges minérales comme par exemple calciques telles que le carbonate de calcium, la chaux éteinte ou le fluorure de calcium ; les oxydes minéraux tels que le dioxyde de 25 titane ; l'oxyde ferrique, l'oxyde de chrome, la silice ou les alumines ; ou d'autres charges telles que les silicates comme le mica, etc.

Le dispersant selon l'invention est avantageusement obtenu 30 en additionnant une base dans un milieu réactionnel aqueux et en faisant réagir, à une température comprise entre 160 et 200° C :

- au moins un acide polycarboxylique obtenu par 35 polymérisation d'au moins un acide carboxylique non saturé, contenant en moyenne au moins 6 fonctions carboxyliques par molécule ;

- et au moins un polyéther contenant un groupe hydroxyle libre pouvant réagir avec une fonction carboxylique dudit acide polycarboxylique.

- 5 Lorsque la base est l'hydroxyde lithium, il est préférable d'ajouter au milieu réactionnel au moins 0,04 % molaire de LiOH, H₂O, ce pourcentage étant rapporté au nombre de fonctions carboxyliques de l'acide polycarboxylique. De préférence encore, la quantité d'hydroxyde de lithium sera
 10 au plus égale à 10 % molaire rapporté au nombre de fonctions carboxyliques de l'acide polycarboxylique.
 En outre, la réaction d'estérification partielle est de préférence conduite sous pression réduite afin d'éliminer progressivement l'eau formée au cours de la réaction
 15 d'estérification. La pression réduite est généralement comprise entre environ 133 Pa et environ 13340 Pa (1-100 mmHg).

La réaction d'estérification est arrêtée dès que le
 20 pourcentage visé de fonctions carboxyliques estérifiées de l'acide polycarboxylique est atteint.

Dans un souci de clarté, dans la suite de la description, le dispersant selon l'invention, qui vient d'être décrit
 25 de façon détaillée, sera appelé "dispersant (D1)".

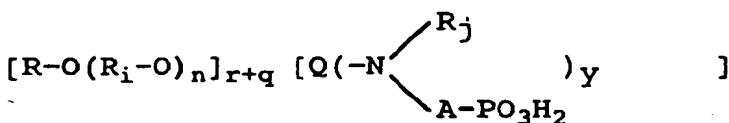
Le dispersant (D1) peut être utilisé en combinaison avec d'autres additifs connus tels que, par exemple, un autre dispersant, un épaississant, un agent antimousse, un hydrofuge de masse, un retardateur ou accélérateur de durcissement.

La présente invention a également pour objet des adjuvants contenant le dispersant (D1).

35 Un premier adjuvant (A1) est constitué d'une combinaison d'agents dispersants, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'au moins un dispersant (D1) et d'au moins un dispersant (D2), hydrosoluble ou hydrodispersable,

comportant au moins un groupement amino-alkylène phosphonique, éventuellement salifié, et au moins une chaîne polyoxyalkylée, et répondant à la formule :

5



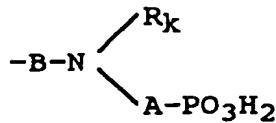
dans laquelle :

10

- R est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent saturé ou non comportant de 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,
- 15 • les R_i sont semblables ou différents entre eux et représentent un alkylène comme l'éthylène, le propylène, le butylène, l'amylène, l'octylène ou le cyclohexène, ou un arylène comme le styrène ou le méthylstyrène ; les R_i renferment éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,
- 20 • Q est un groupe hydrocarboné comportant de 2 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,
- A est un groupe alkylidène comportant de 1 à 5 atomes de carbone.
- 25 • les R_j sont semblables ou différents entre eux et peuvent être choisis parmi :

30

- * le groupe $A-PO_3H_2$, A ayant la signification précitée,
- * le groupe alkyle comportant de 1 à 18 inclus atomes de carbone et pouvant porter des groupements $[R-O(R_i-O)_n]$, R et R_i ayant les significations précitées,
- 35 * et le groupe

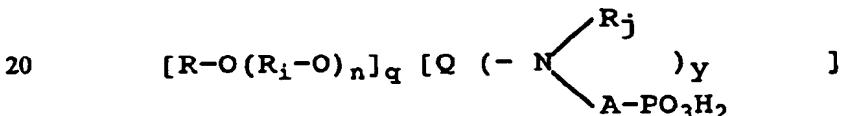


- R_k désignant un groupement tel que R_j ,
 - B désignant un groupement alkylène comportant de 2 à 18 atomes de carbone,

- 5 · "n" est un nombre supérieur à 0,
 - "r" est le nombre des groupes $[R-O(R_i-O)n]$ portés par l'ensemble des R_j ,
 - "q" est le nombre des groupes $[R-O(R_i-O)n]$ portés par Q ,
 - 10 · la somme "r+q" est comprise entre 1 et 10,
 - "y" est un nombre entier compris entre 1 et 3,
 - Q , N et les R_j peuvent former ensemble un ou plusieurs cycles, ce ou ces cycles pouvant en outre contenir un ou plusieurs autres hétéroatomes.

15

De préférence, le dispersant (D2), combiné au dispersant (D1) dans le premier adjuvant (A1) précité, répond à la formule :



dans laquelle :

- 25 . R est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent, saturé ou non, comportant de 1 à 8 atomes de carbone et, éventuellement, un ou plusieurs hétéroatomes ;

30 . les Ri représentent l'éthylène ou le propylène ou un mélange d'éthylène et de propylène. De préférence, 60 à 100 % des Ri sont des groupes éthylène ;

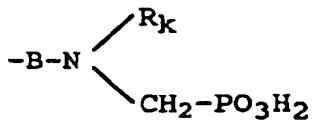
35 . Q est un groupe hydrocarboné comportant de 2 à 8 atomes de carbone et, éventuellement, un ou plusieurs hétéroatomes ;

. A est le groupe méthylène ;

. les Rj sont semblables ou différents entre eux et peuvent être choisis parmi :

- * le groupe $\text{CH}_2\text{-PO}_3\text{H}_2$,
- * et le groupe

5



- 10 - R_k désignant un groupement phosphonique tel que
 R_j ,
- 15 - B désignant un groupement alkylène comportant de
 2 à 4 atomes de carbone,
- 15 - "n" est un nombre entier compris entre 10 et 250,
- 15 - "q" est un nombre entier égal à 1 ou 2,
- 15 - "y" est un nombre entier égal à 1 ou 2.

- 20 Le rapport en poids du dispersant (D1) sur le dispersant (D2) peut varier dans de larges limites : de 1/99 à 99/1.
- 25 La combinaison des dispersants (D1) et (D2) permet de préparer des compositions de ciment et des suspensions aqueuses de particules minérales à la fluidité souhaitée avec des teneurs en eau réduites. En outre, en faisant varier la proportion du dispersant (D1) sur le dispersant (D2), on peut moduler le maintien de la fluidité dans le temps des compositions de ciment, en particulier des compositions de ciment à base de ciment composé (CM2 ou CM3).
- 30 Un second adjuvant (A2), contenant le dispersant (D1) est caractérisé en ce qu'il est sous la forme d'un mélange uniforme comprenant :
- 35 - de l'eau ;
- 35 - au moins un agent antimousse non hydrosoluble ou faiblement hydrosoluble ;
- 35 - au moins un dispersant (D1) hydrosoluble ou hydrodispersable, éventuellement en combinaison avec au moins un dispersant (D2) précité ;

- au moins un composé organique (C) contenant :
- au moins une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, éventuellement partiellement ou totalement neutralisée par un acide de Brönsted, organique ou minéral ;
- et au moins une chaîne alkyle ou alkyle-aryle, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant au moins 8 atomes de carbone, et éventuellement des hétéroatomes, choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote ;
- au moins un stabilisant minéral quand le pH dudit mélange est supérieur à 7 ;
- éventuellement, un acide ou une base pour ajuster le pH dudit mélange.

15 Dans l'adjuvant (A2) :

- par "agent antimousse non hydrosoluble ou faiblement hydrosoluble", on entend un agent antimousse faiblement ou non soluble dans les milieux aqueux à température ambiante (environ 20°C) et à la pression atmosphérique ;
- par "mélange uniforme", on entend un mélange qui, laissé au repos, peut aller d'un mélange limpide (comme une microémulsion) à un mélange trouble (comme un émulsion huile dans eau). Parfois, une fine pellicule, généralement de la mousse, pourra être présente à la surface du mélange uniforme.

Grâce à l'adjuvant (A2), les résultats suivants ont été
30 atteints :

- l'adjuvant (A2) présente, pour une grande variété d'agents antimousse peu ou pas hydrosolubles et une grande variété d'additifs hydrosolubles ou hydrodispersables, une meilleure stabilité au stockage par rapport à un témoin exempt du composé organique (C) décrit plus haut. En effet, l'adjuvant (A2) reste un mélange uniforme pendant au moins 24 heures ;

- l'adjuvant (A2) peut être commercialisé sous la forme d'un conditionnement prêt à l'emploi, plus ou moins concentré, à diluer éventuellement avant emploi.
- 5 Avantageusement, l'extrait sec de l'adjuvant (A2) varie entre environ 5 % en poids et environ 80 % en poids, de préférence entre environ 10 % en poids et environ 70 % en poids, encore mieux entre environ 20 % en poids et environ 60 % en poids.
- 10 - l'adjuvant (A2) est dispersable dans les suspensions aqueuses de particules minérales et les mélanges à base de liant hydraulique, et l'agent antimousse qu'il renferme peut alors efficacement agir pour diminuer le volume d'air entraîné.
- 15 Le pH de l'adjuvant (A2) peut être acide (inférieur à 7) ou basique (supérieur à 7). Lorsque son pH est basique, l'adjuvant (A2) comprend obligatoirement au moins un stabilisant minéral qui contribue à maintenir le mélange uniforme. En revanche, lorsque le pH de l'adjuvant (A2) est acide, l'addition d'un stabilisant minéral n'est pas indispensable.
- 20 La granulométrie du stabilisant minéral, qui est constituée de grains finement divisés, est de préférence telle que au moins 90 % des grains passent au travers d'un tamis à mailles carrées de 50 µm de côté, de préférence encore de 10 µm de côté.
- 25 De préférence, le stabilisant minéral présente une capacité à développer une viscosité supplémentaire sous l'effet d'un gradient de cisaillement et en présence d'eau, par exemple lors de l'utilisation de broyeurs à billes ou de mélangeurs à grande vitesse munis de pâles défloculeuses. A titre d'exemple de stabilisant minéral, on peut citer des argiles, telles que les sépiolites, les bentonites ou un mélange de ces types d'argiles. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les sépiolites. Avantageusement, les sépiolites sont utilisées à raison de 0,5 % à 2,5 % en poids rapporté au poids total en humide de l'adjuvant (A2).

Lorsque l'adjuvant (A2) est exempt de stabilisant minéral, le pH de l'adjuvant (A2) doit être acide (inférieur à 7), de préférence inférieur ou égal à 6, encore mieux compris entre 2 et 6 (inclus). En effet, à pH supérieur ou égal à 5, en l'absence de stabilisant minéral, la stabilité et, par voie de conséquence, l'homogénéité de l'adjuvant (A2) disparaissent : le mélange uniforme devient le plus souvent instable, c'est-à-dire une séparation des phases organique et aqueuse est constatée.

10

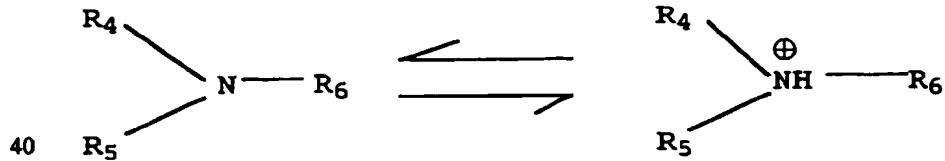
L'un des constituants essentiels de l'adjuvant (A2) selon l'invention est un composé organique (C) contenant au moins une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, éventuellement partiellement ou totalement neutralisée par un acide de Brönsted, et au moins une chaîne alkyle ou alkyle-aryle, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, cette chaîne comprenant au moins 8 atomes de carbone, de préférence au moins 12 atomes de carbone, et éventuellement des hétéroatomes choisis parmi 15 l'oxygène, le soufre ou l'azote : dans la suite de la description, il sera désigné simplement sous le vocable de 20 "composé organique (C)".

Il a été trouvé que le composé organique (C) permet de 25 maintenir l'uniformité de l'adjuvant (A2) pendant 24 heures ou plus. Le composé organique (C) constitue donc le stabilisant organique de l'adjuvant (A2).

L'adjuvant (A2) peut renfermer, à titre de stabilisant 30 organique, plusieurs composés organiques (C) de nature chimique différente.

Conformément à une variante préférentielle de l'invention, la formule du composé organique (C) est :

35



dans laquelle :

- R₄ est une chaîne alkyle ou alkyle-aryle, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, contenant au moins 8 atomes de carbone, de préférence au moins 12 atomes de carbone, encore mieux au plus 22 atomes de carbone. Eventuellement, R₄ peut comprendre un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, l'azote ou le soufre pour former des groupes fonctionnels comme des groupes éthers ou thioéthers ou des groupes alcools ou thioalcools ;
- R₅ est un atome d'hydrogène, ou une chaîne de motifs oxyalkylènes R₇-O où les R₇ sont semblables ou différents entre eux et représentent un alkylène comme l'éthylène, le propylène ou le butylène, cette chaîne de motifs oxyalkylènes R₇-O comportant en position terminale un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ou alkyle-aryle ;
- R₆ est un atome d'hydrogène ou un radical indépendamment choisi parmi les définitions susmentionnées pour R₄ et R₅ ;
- le nombre total de motifs (R₇-O) pouvant être présents dans R₅ et R₆, lorsque R₇ est l'éthylène, est de préférence au maximum égal à 12, de préférence encore au maximum égal à 8.

25

Le nombre total de motifs (R₇-O) lorsque R₇ est le propylène ou le butylène, n'est pas critique. Toutefois, le nombre total de tels motifs sera de préférence au plus égal à 5.

30

De préférence, le nombre de groupes fonctionnels azotés dans le composé organique (C) est au plus égal à 2 ;

35

Les composés organiques (C) préférés, avec lesquels des résultats très satisfaisants ont été obtenus, sont l'amine oléique et des dérivés de l'amine oléique, contenant éventuellement des motifs (R₇-O) selon les définitions et conditions précitées dans la présente description. Cette amine oléique est éventuellement en mélange avec d'autres

composés organiques (C) de nature chimique différente. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les amines suivantes, protonées ou non : l'amine oléique, l'amine de coprah et l'amine de suif, chacune de ces amines ayant une 5 mole d'oxyde d'éthylène ; l'amine oléique à cinq moles d'oxyde d'éthylène ; le N,N-bis(2 hydroxyéthyl)oleylamine (ou amine oléique à deux moles d'oxyde d'éthylène). Des résultats satisfaisants ont également été obtenus avec les amines qui suivent, protonées ou non : l'amine de suif à 10 cinq moles d'oxyde d'éthylène, l'amine de suif à sept moles d'oxyde d'éthylène, l'amine de coprah à deux moles d'oxyde d'éthylène.

Comme indiqué plus haut, le composé organique (A) peut 15 comprendre deux groupes fonctionnels azotés et ainsi appartenir à la famille des diamines. A titre d'exemple, on peut citer la N,N',N'-tri(2-hydroxyéthyl)N-suif-propylène diamine.

20 Dans l'adjuvant (A2), en combinaison avec le dispersant (D1), on peut prévoir un ou plusieurs additifs hydrosolubles ou hydrodispersables choisis parmi les dispersants (D2), des agents permettant de réduire la quantité d'eau de gâchage, des dispersants, des 25 fluidifiants, des plastifiants, des hydrofuges de masse, des retardateurs ou accélérateurs de prise ou de durcissement ou un mélange des additifs précités.

Parmi les agents antimousse non hydrosolubles ou 30 faiblement hydrosolubles convenant à l'adjuvant (A2), on peut citer des huiles minérales, les esters phosphoriques, les copolymères d'oxyde d'éthylène/oxyde de propylène et les alkylpolyalkoxyesters. De préférence, les agents antimousse retenus sont ceux qui sont miscibles avec les 35 composés organiques (C) décrits plus haut, c'est-à-dire ceux qui peuvent conduire à un mélange homogène avec l'un de ces composés organiques (C). De préférence encore, on les choisit dans la famille des esters phosphoriques.

La quantité massique de composé organique (C) à prévoir est fonction de la composition de l'adjuvant (A2). On utilise de préférence un rapport massique de composé organique (C)/agent antimousse compris entre environ 0,01 5 et environ 5.

Généralement, un excès de composé organique (C) par rapport à la quantité nécessaire à la stabilité de l'adjuvant (A2) n'est pas souhaitable tout d'abord pour 10 des raisons de coût de la formulation, et aussi en raison du volume en air qui peut être entraîné dans le cas où ce composé organique (C) présente un pouvoir émulsifiant même en milieu de pH neutre (égal à 7) ou basique.

15 Le rapport massique d'agent antimousse/dispersant (D1) combiné éventuellement à un autre additif hydrosoluble ou hydrodispersable) est généralement compris entre environ 0,002 et environ 0,5, de préférence entre environ 0,005 et environ 0,1.

20 L'adjuvant (A2) peut éventuellement contenir d'autres composés, sous réserve qu'ils n'affectent pas de façon sensible la stabilité de l'émulsion. Ces composés optionnels sont de préférence hydrosolubles et sont, par 25 exemple, des entraîneurs d'air.

De préférence, on prépare l'adjuvant (A2) sous forme concentrée, de la façon suivante : on introduit, dans un appareil disperseur adapté à la consistance de l'adjuvant 30 (A2) et permettant d'éviter un entraînement d'air en excès, la solution aqueuse concentrée contenant le dispersant D1 et éventuellement au moins un autre additif hydrosoluble ou hydrodispersable, on porte cette solution concentrée à une température de l'ordre de 60-80°C, puis 35 on ajoute l'agent antimousse, le composé organique (C) et, si nécessaire, un stabilisant minéral et/ou un acide de Brönsted. Si nécessaire, on dilue à l'eau cet adjuvant (A2) sous forme concentrée. Également, si nécessaire, on

ajuste le pH de l'adjuvant (A2) au moyen d'un acide ou d'une base.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation :

5

- d'un dispersant (D1), hydrosoluble ou hydrodispersable, selon l'invention, éventuellement en combinaison avec d'autres additifs ;

10

- ou, d'un adjuvant (A1) constitué d'une combinaison de dispersants (D1) et (D2), décrit plus haut,

15

- ou d'un adjuvant (A2) contenant au moins un dispersant (D1), hydrosoluble ou hydrodispersable, selon l'invention, décrit plus haut,

20

pour fluidifier et améliorer l'homogénéité et la maniabilité des compositions de ciment à teneur en eau réduite ou d'une suspension aqueuse de particules minérales.

Dans les exemples suivants, d'autres avantages et variantes de l'invention sont décrits.

25

Exemple 1

Préparation d'un dispersant par estérification partielle d'un acide polyacrylique par un méthyl éther de polyéthylène glycol monofonctionnel.

30

Matières premières employées

35

- 120 g d'acide poly(méth)acrylique commercialisé par BASF sous la dénomination Sokalan CP10S. Son poids moléculaire moyen en poids est égal à 4000 Daltons. Il est dilué à 50 % dans l'eau ;

- 252 g d'un méthyl éther de polyéthylène glycol (type M750 de Hoechst) de poids moléculaire moyen en poids égal à 750 Daltons ;
- 5 - 0,60 g d'hydroxyde de lithium.

Préparation du dispersant

Dans un réacteur émaillé, équipé d'une agitation, d'un dispositif de distillation et d'un système de mise sous vide partiel, on introduit les matières premières précitées, dans l'ordre suivant :

- l'acide poly(méth)acrylique ;
- l'hydroxyde de lithium ;
- 15 - le méthyl éther de polyéthylène glycol (produit liquide à 50°C).

Dès la fin de l'introduction du méthyl éther de polyéthylène glycol, on met le réacteur sous vide partiel (20 à 30 mm Hg) avec une couverture d'azote. Ensuite, on chauffe, vers 60~75°C : on obtient le début de distillation de l'eau apportée avec l'acide poly(méth)acrylique. Puis on monte la température à 165~175°C pour estérifier. Pendant la réaction 25 d'estérification, on enlève l'eau formée. Après 6 heures à 165~175°C, on vérifie l'état d'avancement de la réaction par une analyse d'indice d'acide et un contrôle chromatographique en phase liquide par perméation de gel (GPC) avec un étalonnage polyéthylène glycol (PEG).

30 Si les résultats de ces analyses ne sont pas satisfaisants, on continue l'estérification, jusqu'à obtention des caractéristiques physico-chimiques désirées : dans cet exemple, l'indice acide visé en fin de réaction est égal à 56 mg KOH/g (ceci correspond à une estérification de 40 % des fonctions carboxyliques de l'acide poly(méth)acrylique de départ).

Si les résultats de ces analyses sont conformes, on arrête la réaction. Pour ce faire, on refroidit le réacteur à une température de l'ordre de 80°C puis on ajoute 4 g d'amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène (commercialisé sous la dénomination Noramox O₂ par C.E.C.A.) et 4 g de tributylphosphate (antimousse). Enfin, on dilue le produit avec de l'eau pour obtenir un extrait sec de 30 % et on le neutralise avec de l'hydroxyde de sodium à pH : 6,9. Le dispersant ainsi préparé est prêt à l'emploi.

10

Performances

Le dispersant prêt à l'emploi, à 30 % d'extrait sec, est évalué au travers de mesures d'ouvrabilité et de mesures de résistance mécanique en compression.

Pour ce faire, on prépare un béton comprenant, en kg par m³ de béton :

- 20 - des graviers concassés 12,5/20 mm : 474
- des graviers concassés 8/12,5 mm : 352
- des graviers concassés 4/8 mm : 189
- du sable 2/4 mm : 135
- du sable 1/4 mm : 127
- 25 - du sable 0,5/1 mm : 79
- du sable 0,375/1 mm : 166
- du sable 0/0,375 mm : 234
- du sable 0/0,160 mm : 51
- du ciment CPA HP de Cormeilles : 350
- 30 - x % en poids du dispersant prêt à l'emploi (à 30 % d'extrait sec) rapporté à la quantité de ciment ;
- de l'eau : 185.

Le béton obtenu est homogène : on ne constate pas de phénomène de ségrégation ni de ressusage. En outre, il est facile à travailler et à mettre en place.

Le maintien de la fluidité du béton a été évalué en mesurant la fluidité dans le temps (mesure du "slump")

dans les conditions de la norme P NF EN-12 382, à t₀ (juste après préparation du béton) puis à t₀ +30 min., t₀ + 60 min. et t₀ +90 min.

- 5 La résistance en compression a été mesurée selon la norme P NF EN-12 394.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux (I) et (II) suivants :

10

Tableau (I) - Mesure des ouvrabilités

Dosage du dispersant x (% en poids)	E/C	SLUMP (en cm)				% d'air entraîné (*)	
		T0	T0 + 30 min.	T0 + 60 min.	T0 + 90 min.	T0	T0 + 90 min.
0,8	0,52	23	23	22	20	1,5	1,9
0,53	0,52	19	17	11		2,6	2,7

- 15 (*) ce pourcentage correspond au volume d'air entraîné sur le volume total de béton. L'air entraîné est mesuré à l'aide d'un aéromètre à béton selon la norme d'entraînement d'air P NF 18353.

20 Tableau (II) - Résistances en compression (R_c) à 20°C
(exprimées en MPa - Précision de la mesure 1 %)

Dosage du dispersant x (% en poids)	R _c à 24 heures	R _c à 7 jours	R _c à 28 jours
0,8	16,7	31,2	41,5
0,53	19,4	35,3	38,9

Exemples 2 à 6

Préparation et évaluation d'adjuvants (A1) constitués
 5 d'une combinaison de dispersants (D1) et (D2) dans des
bétons.

Le dispersant (D1) est obtenu en reproduisant la majorité
 des conditions opératoires énoncées dans l'exemple 1 pour
 10 préparer le dispersant prêt à l'emploi, à l'exception de
 l'opération de dilution à l'eau qui est conduite de sorte
 à obtenir un extrait sec de 40 %.

Le dispersant (D2) est le produit commercialisé sous la
 15 dénomination OPTIMA 100 par la société CHRYSO. Ce produit
 renferme un composé fluidifiant contenant au moins un
 groupement amino-alkylène phosphonique et au moins une
 chaîne polyoxyalkylée et a un extrait sec égal à 30 %.

20 Dans les exemples 3 à 5, on évalue sur béton des
 combinaisons de dispersants (D1) et (D2) en faisant varier
 la proportion en poids de la quantité de dispersant (D1)
 sur la quantité de dispersant (D2), comparativement au
 dispersant (D1) seul (exemple 2) et au dispersant (D2)
 25 seul (exemple 6).

Exemples	proportion de (D1) sur (D2)	Extrait sec du dispersant ou du mélange de dispersants (en % en poids)
2	100/0	40 %
3	90/10	30 %
4	75/25	30 %
5	60/40	30 %
6	0/100	30 %

Les mesures d'ouvrabilité, d'entraînement d'air et de résistance mécanique en compression ont été effectuées avec la formule de béton indiquée dans l'exemple 1 et avec :

- 5 - 0,67 % en poids en humide du dispersant (D1) dans l'exemple 2, ou
 - 0,8 % en poids en humide de l'une des combinaisons des dispersants (D1) et (D2) indiquées pour les exemples 3 à 5, ou du dispersant (D2) dans l'exemple 6.

10

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux (III) et (IV).

Tableau (III) - Mesure d'ouvrabilité

15

Ex.	E/C	Maintien d'ouvrabilité			% d'air entraîné		
		T0	T0 + 30 min.	T0 + 60 min.	T0	T0 + 60 min.	
2	0,44	21	16	4	—	2,1	2,5
3	0,54	21	23	23	21	2,1	2,4
4	0,54	22	23	23	21	1,9	2,2
5	0,54	22	23	22	20	1,9	2,4
6	0,57	20	20	20	20	2,1	2,5

Tableau IV - Résistances en compression (Rc) à 20°C
(exprimées en MPa)

Exemples	Rc à 24 heures	Rc à 7 jours	Rc à 28 jours
2	30,4	48,5	55,5
3	17,7	32,4	37,1
4	17,4	31,3	36,9
5	17,1	31,3	36,6
6	13,3	28,8	35,2

Les bétons des exemples 2 à 6 sont coulants, faciles à mettre en place et présentent peu de ressage. En outre, l'addition du dispersant (D2) dans le dispersant (D1) permet d'atteindre un maintien important de l'ouvrabilité.

5

Par rapport au dispersant (D2) seul, les combinaisons des dispersants (D1) et (D2) conduisent à une réduction d'eau plus forte, à de plus fortes résistances à 24 heures et à des résistances à long terme légèrement supérieures.

10

Exemples 7 à 11

Préparation et évaluation d'adjuvants (A1) constitués d'une combinaison de dispersants (D1) et (D2) dans des coulis.

On utilise le dispersant (D1) décrit dans les exemples 2 à 6. Le dispersant (D2) est le produit commercialisé sous la dénomination OPTIMA 100 par la société CHRYSO.

20

Dans les exemples 8 à 10, on mesure la fluidité d'un coulis contenant une combinaison de dispersants (D1) et (D2), en faisant varier la proportion en poids de dispersant (D1) sur le dispersant (D2), comparativement à un coulis ne contenant que le dispersant (D1) (exemple 7) et à un coulis ne contenant que le dispersant (D2) (exemple 11).

Exemples	Proportion de (D1) sur (D2)	Extrait sec du dispersant ou du mélange de dispersants (en % en poids)
7	100/0	40 %
8	80/20	40 %
9	50/50	40 %
10	20/80	40 %
11	0/100	30 %

Le coulis est préparé en mélangeant dans un malaxeur, à température ambiante, l'eau (à environ 20°C), le dispersant ou le mélange de dispersants, et le ciment (il s'agit du ciment CPA 52,5 R de Val d'Azergues).

- 5 Le rapport eau sur ciment (E/C) du coulis est égal à 0,32 et la quantité de dispersant introduite dans les coulis des exemples 7 à 10 est égale à 0,7 % en poids (en humide), rapporté à la quantité de ciment, dans l'exemple 11, et est égale à 1,25 % en poids (en humide) rapporté à 10 la quantité de ciment.

Les coulis obtenus sont homogènes et autonivelants dans le cas des exemples 8 à 11.

- 15 La fluidité des coulis a été évaluée à l'aide du cône de Marsh : il s'agit d'un moule tronconique de volume égal à 1,6 litres, à deux ouvertures, l'ouverture inférieure de plus petit diamètre est munie d'une busette cylindrique de 50 mm de hauteur et de 10 mm de diamètre. Les conditions 20 de mesure de la fluidité sont les suivantes : après humidification du cône de Marsh et obturation de la sortie du cône de Marsh, au niveau de la busette, on verse le coulis dans le cône de Marsh jusqu'au repère correspondant à un volume de 1 Litre. On mesure ensuite le temps 25 d'écoulement du coulis par la busette à compter d'un temps (t) correspondant au temps (t₀) de remplissage du cône plus le temps de maintien du coulis dans le cône.

- En outre, les temps de début de prise (D.P.), de fin de 30 prise (F.P.) et de prise (TPS.P.) ont été mesurés sur chaque coulis placé dans une coupelle tronconique. Après avoir arasé la surface de la coupelle remplie de coulis, la coupelle est placée dans un prisomètre automatique équipé d'une aiguille et d'une partie mobile conforme à la 35 norme NF P-15414. Ce test consiste ensuite à faire tomber l'aiguille dans la coupelle.
- On considère que :

- le début de la prise est réalisé dès que l'enfoncement de l'aiguille est arrêté à au moins 2,5 mm du fond de la coupelle ;
- la fin de la prise est réalisée au bout du temps où l'aiguille ne pénètre pas, pour la première fois, à plus de 2,5 mm en dessous de la surface arasée de la coupelle.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau V ci-après :

10

Ex.	Temps d'écoulement en minutes							Temps de prise en heures et minutes		
	T0	T=30 min.	T=1 h	T=2 h	T=3 h	T=4 h	D.P.	F.P.	TPS. P.	
7	-	11	13,5	20	-	-	n.m.	n.m.	n.m.	
8	24	10	10	10,7	11,1	12,6	12h43	19h05	6h22	
9	20	11	10	10,5	10,6	11,6	12h25	18h55	6h30	
10	14	10,2	10	9,5	10	10,5	17h23	21h45	4h22	
11	12,5	10,2	14,2	13,8	13,1	13,2	n.m.	n.m.	n.m.	

n.m. signifie non mesuré.

Exemple 12

15 Evaluation du dispersant (D1) de l'exemple 2 dans une composition de béton pour la préfabrication.

Pour ce faire, on prépare un béton comprenant, en kg par m³ de béton :

20

- des graviers concassés 12,5/20 mm : 380
- des graviers concassés 8/12,5 mm : 280
- des graviers concassés 4/8 mm : 420
- du sable 2/4 mm : 57
- du sable 1/4 mm : 250
- du sable 0,5/1 mm : 130
- du sable 0,315/1 mm : 200
- du sable 0/0,315 mm : 100
- du sable 0/0,160 mm : 80

- du ciment CPA HP Cormeilles : 400
- 0,25 % en poids en sec du dispersant (D1) rapporté à la quantité de ciment
- de l'eau : 180

5

On coule ce béton dans des moules cubiques de 14 cm de côté et on procède à l'étuvage dans les conditions suivantes : 1 heure à 40°C, montée en température de 40°C à 80°C en 1h30 min., maintien à 80°C pendant 2 heures, 10 enfin diminution de la température de 80°C à 40°C en 1h30 min.

15 La résistance en compression du béton durci a été mesurée dans les conditions de la norme P NF EN-12394 après un temps (t) compté à partir de la coulée du béton dans le moule cubique. Les résultats sont regroupés dans le tableau VI ci-après :

<u>Exemple</u>	<u>Résistance en compression (en MPa) après</u>			
	<u>6 heures</u>	<u>24 heures</u>	<u>7 jours</u>	<u>28 jours</u>
<u>Exemple 12</u>	<u>36,2</u>	<u>44,5</u>	<u>63,3</u>	<u>69,9</u>

Exemples 13 à 24

20

Mode opératoire pour la préparation des dispersants des exemples 13 à 22.

Matières premières employées.

25

- une dispersion à 30 % dans l'eau d'acide polyacrylique obtenu par polymérisation de x moles d'acide acrylique et de 1 mole d'acide thioglycolique ;
- 30 - un (ou plusieurs) méthyléther de polyéthylène glycol comprenant, en moyenne, y fonctions éthers ;
- 1 % en mole d'hydroxyde de sodium par fonction carboxylique de l'acide polyacrylique.

35

Préparation du dispersant

- Dans un réacteur équipé d'une agitation, d'un dispositif de distillation et d'un système de mise sous vide partiel,
- 5 on introduit les quantités suffisantes de matières premières précitées, en fonction du taux d'estérification recherché. On met le réacteur sous vide partiel (20 à 30 mmHg). Ensuite, on élève la température du milieu réactionnel pour éliminer par distillation l'eau apportée
- 10 avec l'acide acrylique. Puis on élève la température à environ 175°C pour effectuer la réaction d'estérification. La durée de la réaction d'estérification est de l'ordre de 5 heures.
- Après estérification, le milieu réactionnel qui contient
- 15 l'acide polyacrylique estérifié est utilisé tel quel en tant que dispersant.

Evaluation

- 20 Les dispersants ont été évalués au travers de mesures d'étalement de pâtes ciment contenant du ciment CPA HTS Le Teil, le dispersant et l'eau de gâchage (le rapport E/C est égal à 0,26). Les pâtes de ciment sont préparées manuellement et le dispersant est introduit dans l'eau de
- 25 gâchage.

Pour l'évaluation de cette pâte, on introduit la pâte de ciment dans un cylindre de diamètre égal à 51 mm et de hauteur égale à 32 mm dont l'extrémité inférieure a été obturée. Après remplissage du cylindre, on libère l'extrémité inférieure et on mesure le diamètre de la galette obtenue, selon 3 axes, après stabilisation. Aux valeurs d'étalement les plus faibles, le diamètre des galettes est obtenu avec une précision de plus ou moins 1 mm, et une précision de plus ou moins 2 mm à partir de 220 mm de diamètre.

La valeur donnée dans le tableau ci-après est la moyenne des valeurs mesurées selon 3 axes.

D'autres caractéristiques structurelles des dispersants ainsi que les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-après :

5

Ex.	Caractéristiques du dispersant			Etalements initiaux (en mm) en fonction du dosage en dispersant	
	X	Y	Taux d'estérification (a)	0,3 % (b)	0,1 % (b)
13	19	17	32 %	258	204
14	34	17	30 %	253	158
15	34	17	37 %	237	146
16	9	17	30 %	251	159
17	19	17	40 %	-	206
18	19	17	50 %	-	156
19	19	11	28 %	-	172
20	19	11	40 %	-	183
21	19	8	30 %	-	186
22	19	8	38 %	-	184
23 (*)	-	-	-	224	58
24 (*)	-	-	-	201	65

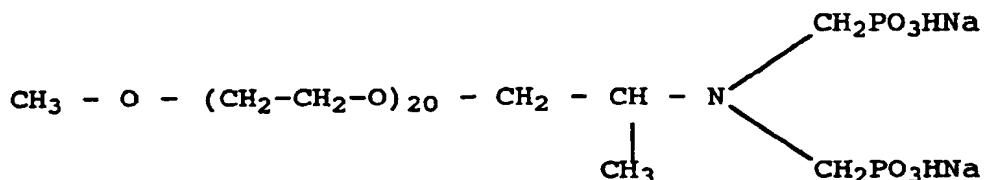
(a) le taux d'estérification est rapporté au nombre total de fonctions carboxyliques de l'acide polyacrylique concerné.

(b) ces dosages sont exprimés en poids de dispersant sec sur le poids de ciment.

15 (*) les exemples 23 et 24 sont des exemples comparatifs. Dans l'exemple 23, le dispersant utilisé est la résine GT commercialisée par la société CHRYSO. Il s'agit d'un polysulfonate à base de mélamine. Dans l'exemple 24, il

s'agit d'un dispersant diphosphoné à 30 % dans l'eau, de formule :

5



10

Exemples 25 à 37

Le mode opératoire utilisé par la préparation des dispersants des exemples 25 à 36 est identique à celui indiqué pour les dispersants des exemples 13 à 22. Le dispersant utilisé dans l'exemple 37 correspond au dispersant décrit dans l'exemple 1.

L'évaluation des dispersants des exemples 25 à 37 a été effectuée sur pâte de ciment dans les conditions énoncées pour les exemples 13 à 24, avec les différences suivantes : les pâtes de ciment sont préparées avec le ciment CPA HP de Cormeilles avec un rapport eau sur ciment (E/C) égal à 0,36 et un dosage en dispersant égal à 0,24 %, exprimé en dispersant sec rapporté au poids de ciment.

Les autres caractéristiques structurelles des dispersants ainsi que les résultats obtenus sont donnés dans le tableau ci-après.

Ex.	Caractéristiques du dispersant			Etalement (en mm) après maintien de la pâte pendant un temps t (en min.) dans le cylindre					
	x	y	Taux d'estérification	0 min.	30 min.	60 min.	90 min.	120 min.	150 min.
25	9	17	30 %	167	126	89	77	-	-
26	19	17	32 %	191	164	94	75	-	-
27	29	17	28 %	201	209	116	77	-	-
28	19	17	50 %	168	222	230	230	219	195
29	29	17	49 %	183	227	236	229	-	-
30	29	17	59 %	126	213	225	221	195	-
31	34	17	37 %	198	205	130	-	-	-
32	34	17	50 %	196	241	241	233	215	-
33	34	17	55 %	182	239	229	223	214	-
34	19	17	34 %	189	231	227	194	-	-
35	19	11	44 %	175	227	162	112	-	-
36	19	8	38 %	155	132	85	64	-	-
37	-	-	-	124	212	214	216	-	-

Exemples 38 à 42

- 5 Le mode opératoire utilisé pour la préparation des dispersants des exemples 38 à 42 est identique à celui indiqué pour les dispersants des exemples 13 à 22, la seule différence réside dans le fait que dans les exemples 38 à 41, on utilise un mélange de deux méthyléthers de polyéthylèneglycol ayant respectivement (y_1) et (y_2) fonctions éthers et conduisant chacun respectivement à un taux d'estérification (t_{e1}) et (t_{e2}), exprimé en % rapporté au nombre de fonctions carboxyliques de l'acide polyacrylique de départ.
- 10 10
- 15

Les autres caractéristiques structurelles des dispersants et les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

- 5 Les dispersants des exemples 38 à 42 ont été évalués au travers de mesures d'étalement, avec des pâtes de ciment identiques à celles des exemples 25 à 37 et dans les mêmes conditions.

Ex.	Caractéristiques du dispersant					Etalements (en mm) après maintien de la pâte dans le cylindre pendant un temps t (en min.)			
	x	y1	t _{e1}	y2	t _{e2}	0 min.	30 min.	60 min.	90 min.
38	19	17	30	3	20	191	240	251	252
39	34	17	20	3	30	247	247	248	217
40	39	17	30	3	20	234	245	245	233
41	59	17	30	3	20	224	235	233	192
42	34	17	50	0	0	196	241	241	233

10

Exemples 43 à 53

- Le mode opératoire utilisé pour préparer les dispersants des exemples 43 à 52 est indiqué dans les exemples 13 à 22
 15 et 38 à 42. Les dispersants des exemples 43 à 53 sont évalués au travers de mesure d'étalement (voir les conditions dans les exemples 13 à 24) dans des pâtes de ciment alumineux contenant :

- 20 - du ciment de marque commerciale "FONDU" du groupe LAFARGE ;
 - de l'eau, dans un rapport eau sur ciment égal à 0,22 ;
 25 - du dispersant à raison de 0,2 % en poids en sec rapporté au poids de ciment.

Le temps de gâchage dure 1,5 minute. Les autres caractéristiques structurelles des dispersants et les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Ex.	Caractéristiques du dispersant					Etalements initiaux (en mm)
	x	y1	tel	y2	te2	
43	19	45	32	0	0	223
44	19	45	34	0	0	220
45	19	12	17	0	0	217
46	19	17	30	3	20	213
47 (*)	34	17	20	3	30	213
48 (*)	19	17	51	0	0	211
49	29	17	29	0	0	207
50	59	17	30	3	20	207
51 (*)	29	17	60	0	0	205
52	19	17	30	0	0	201
53 (**)	-	-	-	-	-	200

5

(*) le pH de ces dispersants a été amené à pH 7 par addition de soude

10 (***) le dispersant utilisé dans l'exemple 53 est le dispersant diphosphoné utilisé dans l'exemple 24.

REVENDICATIONS

1. Dispersant hydrosoluble ou hydrodispersable pour
5 composition de ciment et suspensions aqueuses de particules minérales, contenant des fonctions carboxyliques, éventuellement partiellement ou totalement salifiées et des chaînes polyéthers, caractérisé en ce que ce dispersant est obtenu par estérification partielle catalysée par l'introduction 10 d'une base, en faisant réagir :
 - au moins un acide polycarboxylique obtenu en polymérisant au moins un acide carboxylique non saturé, contenant en moyenne au moins 6 fonctions carboxyliques par molécule ;
 - et au moins un polyéther contenant un groupe hydroxyle libre pouvant réagir avec une fonction carboxylique dudit acide polycarboxylique.
2. Dispersant selon la revendication 1, caractérisé en ce que la base est l'hydroxyde de sodium.
- 25 3. Dispersant selon la revendication 1, caractérisé en ce que la base est l'hydroxyde de lithium.
4. Dispersant selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que 10 à 90 % des fonctions carboxyliques disponibles de l'acide polycarboxylique 30 sont estérifiés.
5. Dispersant selon la revendication 4, caractérisé en ce que 30 à 70 % des fonctions carboxyliques disponibles de l'acide polycarboxylique sont estérifiés.
- 35 6. Dispersant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que son poids moléculaire moyen, mesuré par chromatographie en phase

liquide par perméation de gel, avec un étalonnage polyéthylène glycol, varie entre environ 1000 et environ 1 000 000, de préférence entre environ 10 000 et environ 80 000.

5

7. Dispersant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acide polycarboxylique est obtenu par polymérisation d'un mélange monomère contenant comme composant essentiel l'acide acrylique et/ou l'acide méthacrylique et, éventuellement, au moins un autre monomère à une ou plusieurs insaturations éthyléniques pouvant être copolymérisé avec l'acide acrylique et l'acide méthacrylique.

15

8. Dispersant selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'acide polycarboxylique est obtenu par polymérisation d'acide acrylique et d'acide méthacrylique.

20

9. Dispersant selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'acide polycarboxylique est obtenu par polymérisation d'acide acrylique.

25

10. Dispersant selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polyéther est un alkyléther de polyalkylène glycol, de préférence un mélange d'alkyléthers de polyalkylène glycol de formule $XO(YO)_nH$ dans laquelle :

30

- X représente un groupe alkyle de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, encore mieux, X est un radical méthyle;
- Y représente un groupe alkylène de 2 à 4 atomes de carbone ou un mélange de ces groupes alkylènes ;
- n est un nombre entier variant de 3 à 500 ;
- l'alkyléther de polyalkylène glycol ou le mélange d'alkyléthers de polyalkylène glycol est tel que le rapport molaire moyen des unités oxyéthylènes

sur les unités oxyalkylènes (YO) varie d'environ 0,5 à 1, encore mieux de 0,7 à 1.

11. Dispersant selon la revendication 10, caractérisé en
5 ce que le polyéther est constitué :

- d'un ou de plusieurs alkyléthers de polyéthylène glycol, contenant éventuellement des unités oxypropylènes, se distinguant par leur poids moléculaire moyen en poids, et/ou
- d'un ou de plusieurs alkyléthers de polypropylène glycol, renfermant des unités oxyéthylènes, se distinguant par leur poids moléculaire moyen en poids.

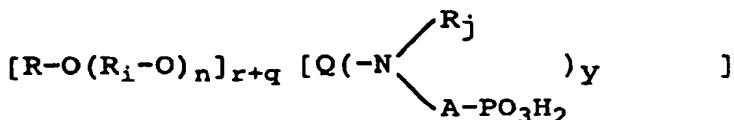
15 12. Dispersant selon la revendication 11, caractérisé en ce que le polyéther est un méthyléther de polyéthylène glycol contenant de l'ordre de 10 à 150 unités oxyéthylènes, ou bien un mélange de méthyléthers de polyéthylèneglycol se différenciant essentiellement par la longueur de la chaîne de motifs oxyéthylènes, ce mélange comportant, en moyenne par molécule, de l'ordre de 5 à 50 unités oxyéthylènes.

25 13. Procédé de fabrication d'un dispersant selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'on fait réagir, en présence d'eau et d'une base, à une température comprise entre 160 et 200°C :

- 30 - au moins un acide polycarboxylique obtenu par polymérisation d'au moins un acide carboxylique non saturé, contenant en moyenne au moins six fonctions carboxyliques par molécule ;
- et au moins un polyéther contenant un groupe hydroxyle libre pouvant réagir avec une fonction carboxylique dudit acide polycarboxylique.

35 14. Combinaison d'agents dispersants caractérisée en ce qu'elle est constituée d'au moins un dispersant défini

dans l'une quelconque des revendications 1 à 12 et au moins un dispersant, hydrosoluble ou hydrodispersable, comportant au moins un groupement amino-alkylène phosphonique, éventuellement salifié, et au moins une chaîne polyoxyalkylée, et répondant à la formule :



10

dans laquelle :

15

- R est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent saturé ou non comportant de 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,

20

- les R_i sont semblables ou différents entre eux et représentent un alkylène comme l'éthylène, le propylène, le butylène, l'amylène, l'octylène ou le cyclohexène, ou un arylène comme le styrène ou le méthylstyrène ; les R_i renferment éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,

25

- Q est un groupe hydrocarboné comportant de 2 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes,

30

- A est un groupe alkylidène comportant de 1 à 5 atomes de carbone.

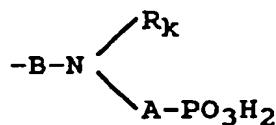
- les R_j sont semblables ou différents entre eux et peuvent être choisis parmi :

- * le groupe A-PO₃H₂, A ayant la signification précitée,

- * le groupe alkyle comportant de 1 à 18 inclus atomes de carbone et pouvant porter des groupements [R-O(R_j-O)_n], R et R_j ayant les significations précitées,

35

- * et le groupe

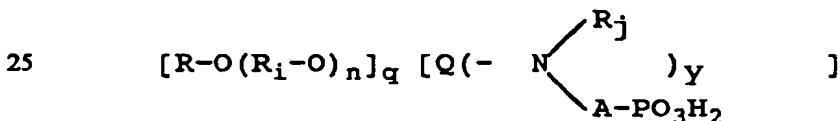


- R_k désignant un groupement tel que R_j ,
- B désignant un groupement alkylène comportant de 2 à 18 inclus atomes de carbone,

5

- "n" est un nombre supérieur à 0,
- "r" est le nombre des groupes $[R-O(R_i-O)_n]$ portés par l'ensemble des R_j ,
- "q" est le nombre des groupes $[R-O(R_i-O)_n]$ portés par Q,
- la somme "r+q" est comprise entre 1 et 10,
- "y" est un nombre entier compris entre 1 et 3,
- Q, N et les R_j peuvent former ensemble un ou plusieurs cycles, ce ou ces cycles pouvant en outre contenir un ou plusieurs autres hétéroatomes.

15. Combinaison d'agents dispersants selon la revendication 14, caractérisée en ce que le dispersant, hydrosoluble ou hydrodispersable, comportant au moins un groupement amino-alkylène phosphonique, éventuellement salifié, et au moins une chaîne polyoxyalkylée, répond à la formule :

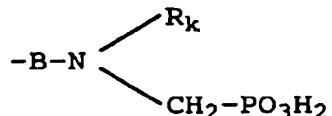


dans laquelle :

- R est un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné monovalent, saturé ou non, comportant de 1 à 8 atomes de carbone et, éventuellement, un ou plusieurs hétéroatomes ;
- les R_i représentent l'éthylène ou le propylène ou un mélange d'éthylène et de propylène. De préférence, 60 à 35 100 % des R_i sont des groupes éthylène ;
- Q est un groupe hydrocarboné comportant de 2 à 8 atomes de carbone et, éventuellement, un ou plusieurs hétéroatomes ;

- A est le groupe méthylène ;
- les R_j sont semblables ou différents entre eux et peuvent être choisis parmi :
- * le groupe CH₂-PO₃H₂,
- * et le groupe

10



15

- R_k désignant un groupement phosphonique tel que R_j,
- B désignant un groupement alkylène comportant de 2 à 4 atomes de carbone,

20

- . "n" est un nombre entier compris entre 10 et 250,
- . "q" est un nombre entier égal à 1 ou 2,
- . "y" est un nombre entier égal à 1 ou 2.

25

16. Adjuvant pour suspensions aqueuses de particules minérales et mélanges à base de liant hydraulique, caractérisé en ce qu'il est sous la forme d'un mélange uniforme comprenant :

30

- de l'eau ;
- au moins un agent antimousse non hydrosoluble ou faiblement hydrosoluble ;
- au moins un dispersant hydrosoluble ou hydrodispersable, défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 12, éventuellement en combinaison avec au moins un dispersant, hydrosoluble ou hydrodispersable, comportant au moins un groupement amino-alkylène phosphonique, éventuellement salifié, et au moins une chaîne polyoxyalkylée, et répondant à la formule énoncée dans la revendication 14 ;
- au moins un composé organique (C) contenant :

. au moins une fonction amine primaire, secondaire ou tertiaire, éventuellement partiellement ou totalement neutralisée par un acide de Brönsted, organique ou minéral ;

5

. et au moins une chaîne alkyle ou alkyle-aryle, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée, comprenant au moins 8 atomes de carbone, et éventuellement des hétéroatomes, choisis parmi l'oxygène, le soufre ou l'azote ;

10

- au moins un stabilisant minéral quand le pH dudit mélange est supérieur à 7 ;
- éventuellement, un acide ou une base pour ajuster le pH dudit mélange.

15

17. Adjuvant selon la revendication 16, caractérisé en ce que le stabilisant minéral est la sépiolite.

20

18. Utilisation d'un dispersant selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou d'une combinaison de dispersants selon la revendication 14 ou 15 ou d'un adjuvant selon la revendication 16 ou 17, pour fluidifier et améliorer l'homogénéité et la maniabilité des compositions de ciment à teneur en eau réduite et des suspensions aqueuses de particules minérales.

25

19. Compositions de ciment comprenant un dispersant selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, ou une combinaison de dispersants selon la revendication 14 ou 15, ou un adjuvant selon la revendication 16 ou 17.

30

20. Suspensions aqueuses de particules minérales comprenant un dispersant selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, ou une combinaison de dispersants selon la revendication 14 ou 15, ou un adjuvant selon la revendication 16 ou 17.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 556275
FR 9803634

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP 0 799 807 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 8 octobre 1997 * page 2, ligne 3 - page 3, ligne 23 * * page 4, ligne 51 - page 5, ligne 5 * * page 7, ligne 32 - page 8, ligne 2 * * exemples 1-7 * ---	1,2,10, 13,19
A	EP 0 725 043 A (SANDOZ LTD ;SANDOZ AG (DE)) 7 août 1996 * page 2, ligne 3 - ligne 4 * * revendications 1-3 * ---	1,13,19
A	US 5 614 017 A (SHAWL EDWARD T) 25 mars 1997 * exemple 1 * ---	1,13,19
A	EP 0 271 435 A (GRACE W R & CO) 15 juin 1988 * exemple 1 * ---	1
A	GB 879 950 A (UNION CARBIDE CORPORATION) * le document en entier * ----	1,7,9,13
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C04B C08L C08G B01F
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)	1 décembre 1998	Puetz, C
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général		de dépôt ou qu'à une date postérieure.
O : divulgation non-écrite		D : cité dans la demande
P : document intercalaire		L : cité pour d'autres raisons
		& : membre de la même famille, document correspondant

THIS PAGE BLANK (USPTO)